

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3027

(P 2003-3027 A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テラコード (参考)
C08L 23/26		C08L 23/26	4I002
C08F 4/645		C08F 4/645	4I028
8/00		8/00	4I100
C08K 7/00		C08K 7/00	4I128

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願2001-185132(P 2001-185132)

(22) 出願日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 佐藤 治仁

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 岩崎 猛

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 中島 晴美

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系複合樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高温における剛性の低下が起こらず、且つ耐熱性があるポリプロピレン系複合樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン、層状化合物、及び場合によりポリプロピレン系重合体からなるポリプロピレン系複合樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン中のカルボン酸基の含有量が0.01～1重量%であるカルボン酸基修飾立体規則性ポリプロピレン及び層状化合物からなるポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項2】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレン、層状化合物及びポリプロピレン系重合体からなる請求項1に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項3】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンと層状化合物の質量比が100:1～1:10である請求項1又は2に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項4】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンのポリプロピレン部位の立体規則性 [mmmm] が70%以上である請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項5】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンのポリプロピレン部位の立体規則性 [mmmm] が90%以上である請求項1～4のいずれかに記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項6】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンの分子量が、数平均分子量として1万～50万である請求項1～5のいずれかに記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項7】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンが、固体状チタン触媒成分を用いて製造した立体規則性ポリプロピレンにカルボン酸基を導入したことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項8】 前記末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンが、固体状チタン触媒成分と有機亜鉛化合物を含む重合触媒の存在下、プロピレンの重合を行った後、カルボン酸基導入剤を添加して製造したことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項9】 カルボン酸基導入剤が炭酸ガス又はハロ炭酸アルキルエステルである請求項7又は8記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【請求項10】 層状化合物が、ヘクトライト、モンモリロナイト、水膨潤性合成雲母及びこれらの有機化合物処理体から選ばれる1種以上の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレンと、層状化合物とからなるポリプロピレン系複合樹脂組成物に関するものである。又、本発明は、末端カルボン酸基で修飾され

た立体規則性ポリプロピレン、層状化合物及びポリプロピレン系重合体とからなるポリプロピレン系複合樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン系樹脂に層状化合物を配合して機械的性質を改良する技術は知られている。例えば、特開平10-182892号公報には、有機化層状化合物と特定量の水素結合性官能基を含有するポリオレフィン系オリゴマー、及びポリオレフィン樹脂を熔融混練してなる粘土複合材料が開示されている。ポリオレフィン系オリゴマーを修飾する好ましい官能基として、特に無水マレイン酸基が挙げられ、種々の実施例が開示されている。しかし、無水マレイン酸変性ポリプロピレンと有機化層状化合物を配合したポリプロピレン系複合樹脂は、常温では高剛性を示すが、高温領域（例えば、140℃程度）では剛性が著しく低下する。このため、耐熱性を必要とする用途への適用性は十分とはいえない。又、変性するポリオレフィン系オリゴマーの立体規則性についての記載は何らない。国際公開番号WO00/61676号公報には、ポリオレフィン系樹脂の機械的強度、熱的特性及びガスバリア性改良を目的とした、化学修飾したポリオレフィン系樹脂と有機化層状化合物を含むポリオレフィン系樹脂複合材料が開示されている。化学修飾したポリオレフィン系樹脂は、過酸化剤を用いてポリオレフィン系樹脂に反応性官能基を導入して製造されている。官能基を導入する目的で、ポリオレフィン樹脂と不飽和基含有化合物を過酸化剤の存在下、熔融混練すると、ポリオレフィン樹脂（特に、ポリプロピレン）の分子量が低下し、従って、樹脂複合材料の機械物性も低下する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン及び層状化合物とからなるポリプロピレン系複合樹脂組成物を提供することを目的とするものである。又、本発明は、末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン、層状化合物及びポリプロピレン系重合体からなるポリプロピレン系複合樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、高立体規則性で高分子量、かつ特定のカルボン酸基含有量の末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンを使用すると、層状化合物を有機化処理しなくても、ポリプロピレン系複合樹脂組成物が高温領域において高剛性で、且つ耐熱性があることを見出し、本発明を完成させたものである。即ち、本発明は、末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン及び層状化合物とからなるポリプロピレン系複合樹脂組成物に関するものである。又、本発明は、

末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン、層状化合物及びポリプロピレン系重合体とからなるポリプロピレン系複合樹脂組成物に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン（以下、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンと略記する。）において、ポリプロピレン部位の立体規則性 [mmmm] は70%以上、好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上がよい。

又、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンの分子量は、数平均分子量として1万～50万、好ましくは1万～10万がよい。末端カルボン酸基の量としては、ポリプロピレンに対し、0.01～1重量%、好ましくは0.06～0.6重量%がよい。本発明の末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンは、固体状チタン触媒成分を用いて製造した立体規則性ポリプロピレンを変性して製造することができる。即ち、チタン、ハロゲン及びマグネシウムを必須とし、カルボン酸エステル等の電子供与体を任意成分とする固体状チタン触媒成分及び有機亜鉛化合物を必須とする触媒を用いて、プロピレンの重合を行い、アイソタクチックポリプロピレンのポリマー鎖末端（P-）にアルキル亜鉛基を導入する（P-ZnR）。重合反応の後、脱圧し、カルボン酸基導入剤〔炭酸ガス又はハロ炭酸アルキルエステル（X-COOR）〕を系内に送入し、ポリプロピレン末端をカルボン酸基に変換する。カルボン酸エステルとしては、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、トリル酸メチル、安息香酸メチル、ナフタレンジカルボン酸ブチル等が挙げられる。ポリプロピレンの立体規則性の向上には、重合時に任意成分として添加される電子供与性化合物の選択が重要であり、特に、アルキルアルコキシシランが好ましく、ジアルキルジアルコキシシランが特に好ましい。ジアルキルジアルコキシシランの具体例としては、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、1,1-ジエトキシーシラシクロペンタ-3-エンジイソプロピルジメトキシシラン等が挙げられる。固体状チタン触媒成分の製造時に使用する電子供与体の種類や添加量、重合時に使用する電子供与性化合物の種類や添加量を選択することにより、アイソタクチックポリプロピレンの立体規則性を変化させることができる。立体規則性 [mmmm] を70%以上に向上させるには、電子供与体や電子供与性化合物として、カルボン酸エステルやアルキルアルコキシシランを用いるのが好ましい。アルキルアルコキシシランの使用量としては、下記の有機アルミニウム化合物1モルに対し0.01～2.0モル、好ましくは0.05～1.0モルがよい。有機亜鉛化合物としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、エチルブチル亜鉛及びジブチル亜鉛等が挙げられる。固体状チタン触媒成分の活性化剤としての有機アル

ミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びジエチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンの分子量の調節法としては、連鎖移動剤である水素及び有機亜鉛化合物の種類や量、有機アルミニウム化合物の種類や量、更に重合温度、重合圧力を調節することにより、ポリマー鎖長（末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンの分子量）を制御することができる。ハロ炭酸アルキルエステル（X-COOR）において、Xのハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素が挙げられ、好ましくは塩素がよい。Rのアルキル基としては、炭素数1～20が挙げられ、好ましくは1～4がよい。カルボン酸基の導入条件としては、炭酸ガスを使用する場合は、窒素雰囲気下で、触媒としては、N-メチルイミダゾール、N-メチルピラゾール、ピリジン及びN,N'-ジメチルアニリン等が用いられる。圧力としては、0.1～50MPa、好ましくは1～5MPaがよい。反応温度としては、常温～100℃、好ましくは50～80℃がよい。ハロ炭酸アルキルエステルを使用する場合は、有機亜鉛共存下でプロピレンの重合を行い、アイソタクチックポリプロピレンのポリマー鎖末端（P-）にアルキル亜鉛基を導入する（P-ZnR）した後、in situで所定量のハロ炭酸アルキルエステルを添加すればよい。尚、末端カルボン酸基の導入方法としては、特開平2-218705号公報、特開平8-109218号公報、Makromol. Chem. 193, 2751～2761（1992）及びPolymer Journal, Vol. 31, No. 4, 332～335（1999）等が知られている。プロピレンの重合条件としては、通常、常圧～10MPa（ゲージ圧）、好ましくは0.1～6MPa（ゲージ圧）がよい。重合温度は-80～180℃、好ましくは20～150℃がよい。重合方法、触媒調整方法及び触媒成分の配合比等は特に制限はない。本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物において、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンと層状化合物の質量比は、100:1～1:10、好ましくは100:1～10:1がよい。

【0006】本発明において、層状化合物としては、1:1型層状層状化合物のカオリナイト、ハロイサイト、2:1型層状層状化合物のタルク、パイロフィライト、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、バーミキュライト及び雲母が挙げられる。合成物としては、弗素四珪素雲母及び合成ヘクトライトが挙げられる。層状化合物は、特に有機化処理を施す必要がないが、処理を施しても、剛性発現の見地からはなんら支障はない。有機化処理を施すことができる粘土類としては、ス멕タイトと呼ばれる粘土鉱物群（含、モンモリロナイト）と水膨潤性を示す弗素四珪素雲母が挙げられる。有機化処理剤としては、第四級アルキルアンモニウ

ムが使用されることが多い。具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド及びバルミチルベンジルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0007】本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレン及び層状化合物とから調製しても、高剛性の組成物が得られるが、耐衝撃性、成形性等の物性のバランスを確保する必要がある場合には、ポリプロピレン系重合体を添加することができる。本発明において、ポリプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体及び/又はプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体が挙げられる。 α -オレフィンとしては、炭素数2及び4~20のものが好ましく、特に2及び4~10のものが好ましい。 α -オレフィンの具体例としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができ、より好ましくはエチレンを挙げることができる。ポリプロピレン系重合体の分子量としては、1万~50万、好ましくは1万~10万がよい。ポリプロピレン系重合体としては、メルトフローレートが、0.01~1000g/10分、好ましくは0.1~100g/10分のものがよい。プロピレン単独重合体の立体規則性 [mmmm] は、80%以上、好ましくは95%以上がよい。プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体としては、プロピレン含有量が70~90%以上がよい。プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体の場合、ポリプロピレン部位の立体規則性 [mmmm] は、95%以上、好ましくは97%以上がよい。ポリプロピレン系複合樹脂組成物に対するポリプロピレン系重合体の含有量としては0~70質量%がよい。尚、プロピレン単独重合体は、特開平11-269218号公報等によって製造することができる。又、プロピレン- α -オレフィン共重合体は、特開平11-130809号公報等によって製造することができる。

【0008】末端カルボン酸基修飾ポリプロピレン、層状化合物及び場合によりポリプロピレン系重合体からなるポリプロピレン系複合樹脂組成物の製造法について以下に述べる。末端カルボン酸基修飾ポリプロピレン、層状化合物、及び場合によりポリプロピレン系重合体を熱時混練し製造することができる。又、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレンと層状化合物を混合後、予め熱時混練し、更にポリプロピレン系重合体と混練し、製造することもできる。混練とは、せん断力を作用させる操作を言う。その操作には、ヘンシェルミキサー、単軸又は多軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ロール、プラストミル等を使用することができる。回転数として

は、5~200rpm、好ましくは10~100rpmが良い。混練処理圧力としては、0~40MPa、好ましくは、0.1~10MPaが挙げられる。混練処理温度としては、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレン及びポリプロピレン系重合体が溶融する温度でよいが、一般に100~300℃、好ましくは180~230℃がよい。混練処理時間としては、10秒~1時間でよい。混練処理時には、不活性ガス雰囲気下におくことが好ましい。場合により、スチームを添加したり、減圧下揮発分を除去してもよい。混練処理後の成形条件は一般に、成形圧力としては、2~40MPaが挙げられる。成形温度は、一般に100~300℃の範囲、好ましくは160~230℃がよい。成形機としては、単軸又は多軸押出機、二軸押出機等が使用される。又、せん断操作は、押出成形機、射出成形機等を使用し、せん断処理と成形を同時に行うこともできる。

【0009】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

参考例1の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン2g、Na-弗素四珪素雲母 [コープケミカル(株)製、商品名ソマシフME-100] 1g及び参考例3記載の方法で製造したポリプロピレン17gの混合物を、内容積30mlのプラストミルにて210℃及び回転速度50rpmの条件で、5分間熱せん断処理した。この混練物を成形温度210℃で熱プレスし、シート(横1.5cm、縦4.0cm及び厚み1.0mm)を作製した。次に、作製したシートから横4.0mm、縦4.0cmのシートを切り出し、固体粘弾性測定を行った。測定装置としては、岩本製作所(株)製の全自動測定型、固体粘弾性測定装置、粘弾性スペクトロメータtypeVES7-F-IIIを使用した。測定条件は、歪み変位範囲0.02mm、チャック間隔20mm、初期荷重9.8N、周波数10Hz、開始温度0℃、終了温度160℃である。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1に示す。

【0010】実施例2

実施例1において、末端カルボン酸基修飾ポリプロピレン、Na-弗素四珪素雲母及びポリプロピレンの配合量をそれぞれ7g、1g及び12gにかえた他は、実施例1と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1に示す。

【0011】実施例3

Na-弗素四珪素雲母を、Na-弗素四珪素雲母と四級アルキルアンモニウム塩との反応で得られた市販の有機化粘土 [コープケミカル(株)製、商品名MAE] にか

えた他は、実施例2と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1に示す。

【0012】実施例4

Na-弗素四珪素雲母を、Na-ヘクトライトと四級アルキルアンモニウム塩との反応で得られた市販の有機化粘土【コープケミカル(株)製、商品名SAN】にかえた他は、実施例2と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1に示す。

【0013】実施例5

参考例1の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン19g及びNa-弗素四珪素雲母【コープケミカル(株)製、商品名ソマシフME-100】1gを、実施例1と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1に示す。

【0014】比較例1

参考例1の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレンを、参考例2の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性のないポリプロピレンにかえた他は、実施例2と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-2に示す。末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレンを使用すると、低温及び高温の領域で、ポリプロピレン系樹脂組成物の剛性が低下した。

【0015】比較例2

参考例1の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレンを、市販の無水マレイン酸変性ポリプロピレン【プロントン(株)製造、白石カルシウム(株)販売、商品名ポリボンド3002】に代えた他は、実施例3と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-2に示す。無水マレイン酸変性ポリプロピレンを使用すると、高温の領域で、ポリプロピレン系樹脂組成物の剛性が著しく低下した。

【0016】参考例1(末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレンの製造)

①固体触媒成分の調製

窒素で置換した内容積5リットルの攪拌機付き三つ口フラスコにジエチルジメチルシリコン160gを投入し、脱水処理したヘプタン600ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素24ミリリットルを加え、20分間攪拌し、ジエチルフタレート23ミリリットルを加えた。この溶液を80℃まで昇温後、滴下ロートを用

いて、四塩化チタン770ミリリットルを滴下した。内温を110℃として、2時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて7回洗浄を行った。更に、四塩化チタン1220ミリリットルを加え、内温を110℃とし、2時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて6回洗浄を行い、固体触媒成分を得た。

②プロピレン重合及び末端修飾

十分に乾燥した内容積1リットルの投入管と攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、脱水n-ヘプタン360ml、トリエチルアルミニウム2ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.25ミリモル及びジエチル亜鉛2ミリモルを入れ、50℃に昇温し、全圧が0.8MPaになるようにプロピレンを導入した。投入管に脱水n-ヘプタン20ミリリットル、T1原子換算で0.02ミリモルの固体触媒を入れ、圧バランスにより、オートクレーブ内に導入し、全圧が一定に保たれるようにプロピレンを追加、導入しながら、1時間重合を行なった。重合器内のプロピレンを脱圧し、窒素雰囲気下でN-メチルイミダゾール10ミリモル加えた後、全圧が5MPaとなるように、炭酸ガスを導入した。攪拌しながら50℃で5時間反応させた。投入管からメタノール20ミリリットルを導入し、その後、降温、脱圧し、内容物を2リットルのメタノール中に取出し、ろ過、真空乾燥して重合体29gを得た。得られた重合体の物性を測定したところ、固有粘度 $[\eta]=0.8$ 、数平均分子量 $M_n=25000$ 、立体規則性 $[mmmm]=97.0$ モル%であった。又、末端カルボン酸基の定量は、ステアリン酸を内部標準に用いた赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し、分子末端修飾ポリプロピレンの割合を測定したところ、90%であった。又、末端カルボン酸基は0.16重量%であった。

【0017】参考例2(末端カルボン酸基で修飾された立体規則性のないポリプロピレンの製造)

特開平7-316463号公報の記載に従って製造した。窒素で置換した内容積1.6リットルの攪拌機付きオートクレーブにヘプタン400ミリリットルを加え、-50~-60℃に冷却した。同温度でプロピレン100gを充填し、次いで、ジエチルアルミニウムクロライド50ミリモルのヘプタン溶液と、トリス(2-メチル1,3-ブタンジオナト)バナジウム0.6ミリモルのトルエン溶液を添加し、20時間攪拌を続けた。更に、同温度でメタクリル酸クロライド750ミリモルを添加後、4時間攪拌を行った。その後、20質量%水酸化ナトリウム溶液750mlを添加したアセトン1250ml中に、反応溶液を注ぎ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを再度n-ヘプタンに溶解させ、遠心分離により上澄み液を得た。この上澄み液を1250mlのアセトンに注ぎ、再度ポリマーを析出させた。次に、このポリマーをTHFに溶解し、pHが7以下になるまで塩酸を加え攪拌した。この溶液を1250mlのアセト

ンに注いでポリマーを析出させ、アセトンで5回洗浄した後、室温で乾燥して、末端カルボン酸修飾ポリプロピレン1.2gを得た。生成した末端カルボン酸修飾ポリプロピレンの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1700 cm^{-1} 付近にカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が見られた。末端カルボン酸基は、1.1重量%であった。

【0018】参考例3

①固体触媒成分の調製

窒素で置換した内容積5リットルの攪拌機付き三つフロラスコにジエトキシマグネシウム160gを投入し、脱水処理したオクタン600ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素24ミリリットルを加え、20分間攪拌し、ジブチルフタレート16ミリリットルを加えた。この溶液を80℃まで昇温後、滴下ロートを用いて、四塩化チタン770ミリリットルを滴下した。内温を125℃として、2時間接触させた。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄み液を抜き出した。1000mlの脱水オクタンを加え、攪拌しながら125℃まで昇温し、1分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を7回繰り返した。更に、四塩化チタン1220ミリリットルを加え、内温を125℃とし、2時間接触させた。その後、125℃の脱水オクタンを用いて6回洗浄を行い、固体触媒成分を得た。

②プロピレン重合

十分に乾燥した内容積1リットルの投入管と攪拌機付き

ステンレス製オートクレーブに、脱水オクタン400ml、トリエチルアルミニウム2ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.1ミリモル及びTi原子換算で0.005ミリモルの固体触媒を入れ、水素を49.03kPa（ゲージ圧）張り込み、続いてプロピレンを導入しながら、80℃、全圧784.5kPa（ゲージ圧）まで昇温昇圧してから、2時間重合を行なった。その後、降温、脱圧し、内容物を2リットルのメタノール中に取出し、ろ過、真空乾燥して重合体50gを得た。

得られた重合体の物性を測定したところ、固有粘度 $[\eta]=3.5$ 、数平均分子量 $M_n=5$ 万、メルトフローレート $=1\text{ g}/10\text{ 分}$ 、立体規則性 $[mmmm]$ 98モル%以上であった。

【0019】参考例4

参考例1の末端カルボン酸基で修飾された立体規則性ポリプロピレン2gを、実施例1と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-2に示す。

【0020】参考例5

参考例3記載の方法で製造したポリプロピレン17gを、実施例1と全く同様にして熱せん断処理を行い、熱プレスシートを作成し、固体粘弾性の測定を行なった。20℃及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-2に示す。

【0021】

【表1】

表1-1

	層状 化合物	有機化 処理	修飾あり プロピレン樹脂	貯蔵弾性率 MPa	
				20℃	140℃
実施例1	弗素四 珪素雲母 (Na型)	なし	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：有り）	2430	318
実施例2	弗素四 珪素雲母 (Na型)	なし	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：有り）	2290	310
実施例3	弗素四 珪素雲母	四級アルキル アンモニウム塩	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：有り）	2080	331
実施例4	ヘクトラ イト	四級アルキル アンモニウム塩	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：有り）	2120	332
実施例5	弗素四 珪素雲母 (Na型)	なし	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：有り）	2470	341

【0022】

【表2】

表1-2

	層状 化合物	有機化 処理	修飾あり プロピレン樹脂	貯蔵弾性率 MPa	
				20℃	140℃
比較例1	弗素四 珪素雲母 (Na型)	なし	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：なし）	1840	246
比較例2	弗素四 珪素雲母	四級アルキル アンモニウム塩	無水マレイン 酸変性	2010	262
参考例4	なし	—	末端カルボ ン酸基（立体規 則性：有り）	1740	266
参考例5	なし	—	未修飾あり プロピレン樹脂	1630	220

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、高温における剛性の低

下が起らず、且つ耐熱性があるポリプロピレン系複合樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB201 BB211 DJ006 DJ056

FA016 FD016

4J028 AA01A AB01A AC05A BA00A
BA01B BA02B BC09B BC15B
BC16B CA11A CA15A CB44A
CB44B CB92B EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB09 EB10
EC01 EC02 GA01 GA15

4J100 BA15H BA16H CA01 CA04
CA31 DA01 DA41 HA61 HB35
HC27

4J128 AA01 AB01 AC05 BA00A
BA01B BA02B BC09B BC15B
BC16B CA11A CA15A CB44A
CB44B CB92B EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB09 EB10
EC01 EC02 GA01 GA15